

16.11.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 1 月 1 9 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 4 2 8 3 3 7
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 4 2 8 3 3 7]

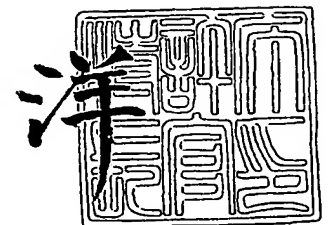
出 願 人 松 本 油 脂 製 薬 株 式 会 社
Applicant(s):



2 0 0 5 年 1 月 7 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 4 - 3 1 2 0 3 5 7

【書類名】	特許願
【整理番号】	MYS03P17
【提出日】	平成15年11月19日
【あて先】	特許庁長官 殿
【国際特許分類】	C08J 3/12
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府八尾市渋川町 2 丁目 1 番 3 号 松本油脂製薬株式会社内
【氏名】	増田 俊明
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府八尾市渋川町 2 丁目 1 番 3 号 松本油脂製薬株式会社内
【氏名】	藤江 孝司
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府八尾市渋川町 2 丁目 1 番 3 号 松本油脂製薬株式会社内
【氏名】	寄嶋 郁雄
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府八尾市渋川町 2 丁目 1 番 3 号 松本油脂製薬株式会社内
【氏名】	三木 勝志
【特許出願人】	
【識別番号】	000188951
【住所又は居所】	大阪府八尾市渋川町 2 丁目 1 番 3 号
【氏名又は名称】	松本油脂製薬株式会社
【代表者】	木村 直樹
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	図面 1
【物件名】	要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

熱可塑性樹脂を外殻とし、その内部に該熱可塑性樹脂の軟化点以下の沸点を有する揮発性液体を発泡剤として内包し、平均粒子径が $1 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲にある熱膨張性微小球を、膨張開始温度以上の温度で加熱することにより膨張させた中空微粒子組成物であって、膨張前後において粒度分布の変動係数の変化が $\pm 10\%$ 以内であり、凝集粒子が5重量%以下でかつ未膨張熱膨張性微小球が5重量%以下の含有量であることを特徴とする中空微粒子組成物。

【請求項 2】

熱可塑性樹脂を外殻とし、その内部に該熱可塑性樹脂の軟化点以下の沸点を有する揮発性液体を発泡剤として内包し、平均粒子径が $1 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲にある熱膨張性微小球と、一次粒子が熱膨張性微小球粒子径の10分の1以下の粒子径の微粒子充填剤と均一に混合された後に、膨張開始温度以上の温度で加熱することにより膨張させた中空微粒子組成物であって、膨張前後において粒度分布の変動係数の変化が $\pm 10\%$ 以内であり、凝集粒子が5重量%以下でかつ未膨張熱膨張性微小球が5重量%以下の含有量であることを特徴とする、表面に微粒子充填材が均一に付着した中空微粒子組成物。

【請求項 3】

膨張前熱膨張性微小球からの体積膨張倍率が8倍以上であり、かつ真比重 0.3 g/cc 以下であることを特徴とする、請求項 1、2 に記載の中空微粒子組成物。

【請求項 4】

熱膨張性微小球に対する微粒子充填材の混合率が $0.1 \sim 95$ 重量%の範囲にあることを特徴とする、請求項 2 に記載の中空微粒子組成物。

【請求項 5】

凝集粒子の含有量が1重量%以下であり、かつ未膨張熱膨張性微小球の含有量が1重量%以下であることを特徴とする、請求項 1～4 に記載の中空微粒子組成物。

【請求項 6】

熱膨張性微小球から加熱膨張工程を経て中空微粒子組成物を製造するにあたり、製造前後に粒度分布の変動係数の変化が $\pm 5\%$ 以内である請求項 1～5 に記載の中空微粒子組成物。

【請求項 7】

熱可塑性樹脂を外殻とし、その内部に該熱可塑性樹脂の軟化点以下の沸点を有する揮発性液体を発泡剤として内包し、平均粒子径が $1 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲にある熱膨張性微小球あるいは熱膨張性微小球と微粒子充填材との均一混合物を、熱風流の内部に設置された過熱防止機能のある分散ノズルから衝突板にむけて噴射し、熱風流中に均一分散させて、該熱膨張性微小球を膨張開始温度以上の温度に加熱することにより膨張させることを特徴とする、中空微粒子組成物の製造方法。

【請求項 8】

請求項 1～6 に記載の中空微粒子組成物が外殻重合体を溶解しない液状有機化合物で湿潤されていることを特徴とする、中空微粒子組成物。

【書類名】明細書

【発明の名称】中空微粒子組成物とその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は熱膨張性微小球を用い、その熱膨張体である中空微粒子組成物とその製法に関するもので、特に膨張前後において粒度分布の変動係数の変化が少なく、凝集粒子、及び未膨張熱膨張性微小球の含有量の極めて低い中空微粒子組成物、およびその製法に関する。

【背景技術】

【0002】

揮発性液状発泡剤を熱可塑性樹脂外殻に内包した熱膨張性微小球の発泡方法には米国特許第3611583号など数多くの特許があり、また特許出願もされている。しかしながら、従来の方法では発泡工程で中空微粒子どうしが融着して凝集粒子を生じる。これは、全ての熱膨張性微小球が同じ熱履歴になるような分散状態に維持することが難しいことに起因しており、特に全ての熱膨張性微小球に同じ熱履歴を与えることは極めて困難である。その上、乾燥が困難なのみならずこれを塗料、シーリング剤、プラスチック、ゴム等の配合して用いるとき均一に分散させるのが困難である。また乾燥粒子をヘンシェルミキサーやハンマーミル等の粉碎機を用いて粉碎する方法も提案されているが、凝集発泡微粒子を粉碎するのは容易でなく、得られる粉碎粒子の大きさもばらつきが大きく、加えて中空粒子構造が破壊して、中空粒子としての特性が損なわれる傾向がある。特公昭59-53290号公報には熱膨張性微小球分散液を加熱空气中に噴霧して微小球の膨張と乾燥を同時に行なう方法があるが、分散機先端に凝集体が生成する可能性が高く問題がある。特開昭62-201231号公報は膨張性微小球を水性スラリー中で膨張させ、この発泡体スラリー液を砥石の間隙を通過させて凝集粒子を分散させる方法を開示している。この方法は、全ての熱膨張性微小球に等しく同じ熱履歴を与えることができるよい方法ではあるが、水性スラリーとして用いる場合はともかく、これをプラスチック、塗料、ゴム、シーラン等に配合するため乾燥を必要とするときはやはり乾燥工程での融着が問題となる。特公平8-29245号公報には乾燥された熱膨張性微小球をベルトコンベア上において膨張温度より高い温度に加熱することにより膨張した中空微粒子を作成し、気流によりベルト上から移送される方法があるが、気流移送時に膨張した中空微粒子とともに未膨張の熱膨張性微小球も混入することにより得られた中空微粒子の粒度分布における変動係数の悪化、及び真比重のばらつきによる不均一な製品の発生の可能性があり問題である。特許第2927933号公報には熱膨張性微小球をスラリー状に分散した後に加熱膨張することにより中空微粒子を作成する方法があり、この方法も、全ての熱膨張性微小球に等しく同じ熱履歴を与えることができるよい方法ではある。しかし、乾燥された中空微小球を得るためには、膨張された熱膨張性微小球の含まれるスラリーを脱液した後、乾燥する必要があるが、生産効率が悪く、特に外殻重合体の軟化温度の低い熱膨張性微小球より得られた中空微粒子は乾燥工程での凝集体発生の可能性があり問題である。

【特許文献1】米国特許第3611583号

【特許文献2】特公昭59-53290号公報

【特許文献3】特開昭62-201231号公報

【特許文献4】特公平8-29245号公報

【特許文献5】特許第2927933号公報

【特許文献6】特公昭42-26524号公報

【特許文献7】特開2001-151895号公報

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本発明は、膨張前後において粒度分布の変動係数の変化が少なく凝集粒子、未膨張熱膨張性微小球の含有量の極めて低い中空微粒子組成物、及び表面に微粒子充填材が均一に付着した中空微粒子組成物とその製法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明の中空微粒子を得るためには、熱可塑性樹脂を外殻とし、その内部に該熱可塑性樹脂の軟化点以下の沸点を有する揮発性液体を発泡剤として内包した熱膨張性微小球、あるいは熱膨張性微小球と微粒子充填材との均一混合物を、熱風流の内部に設置された過熱防止機能のある分散ノズルから衝突板にむけて噴射し、熱風流中に均一分散させて、該熱膨張性微小球を膨張開始温度以上の温度に加熱することにより膨張させて、中空微粒子組成物を製造する。その後冷却部分を通してさせることにより熱膨張性微小球の外殻である熱可塑性樹脂の軟化点以下の温度まで冷却し回収される。

本発明の中空微粒子組成物は、熱可塑性樹脂を外殻とし、その内部に該熱可塑性樹脂の軟化点以下の沸点を有する揮発性液体を発泡剤として内包し、平均粒子径が $1 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲にある熱膨張性微小球を、膨張開始温度以上の温度で加熱することにより膨張させた中空微粒子組成物であって、膨張前後において粒度分布の変動係数の変化が $\pm 10\%$ 以内であり、凝集粒子が5重量%以下でかつ未膨張熱膨張性微小球が5重量%以下の含有量であることを特徴とする。

また本発明の表面に微粒子充填材が均一に付着した中空微粒子組成物は、熱可塑性樹脂を外殻とし、その内部に該熱可塑性樹脂の軟化点以下の沸点を有する揮発性液体を発泡剤として内包し、平均粒子径が $1 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲にある熱膨張性微小球と、一次粒子が熱膨張性微小球粒子径の10分の1以下の粒子径の微粒子充填剤と均一に混合された後に、膨張開始温度以上の温度で加熱することにより膨張させた中空微粒子組成物であって、膨張前後において粒度分布の変動係数の変化が $\pm 10\%$ 以内であり、凝集粒子が5重量%以下でかつ未膨張熱膨張性微小球が5重量%以下の含有量であることを特徴とする。

【0005】

熱膨張性微小球自体は、例えば特公昭42-26524号公報等に記載の公知のものである。以下。

【0006】

熱膨張性微小球に内包される揮発性液状発泡剤としては熱膨張性微小球の外殻重合体の軟化温度以下の沸点を有する液体を使用する。その例を下に記載するが、これに限定されるものではない。炭素数3から8の直鎖状の脂肪族炭化水素及びそのフルオロ化物、炭素数3から8の分岐状の脂肪族炭化水素及びそのフルオロ化物、炭素数3から8の脂環式炭化水素およびそのフルオロ化物、炭素数が2から8の炭化水素基を有するエーテル構造を有する化合物、または該炭化水素基の水素原子の1部が弗素原子によって置換された構造を有する化合物などがある。具体的にはプロパン、シクロプロパン、ブタン、シクロブタン、イソブタン、ペンタン、シクロペンタン、ネオペンタン、イソペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、2-メチルペンタン、2, 2-ジメチルブタン、ヘプタン、シクロヘプタン、オクタン、シクロオクタン、メチルヘプタン類、トリメチルペンタン類、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCH}_3$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_3$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{OC}_2\text{H}_5$ などのハイドロフルオロエーテル類、から選択される1種あるいはそれ以上の混合物からなる。

【0007】

熱膨張性微小球の外殻を形成する熱可塑性樹脂としてはエチレン系飽和結合を有する単量体、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル、 α -クロルアクリロニトリル、 α -エトキシアクリロニトリル、フマロニトリル、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、及びメチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、 n -ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、 t -ブチル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、 β -カルボキシエチルアクリレートなどの（メタ）アクリル酸エステル、スチレン、 α -メチルスチレン、クロロスチレンなど、スチレン系モノマー、アクリルアミド、置換アクリルアミド、メタクリルアミド、置換メタクリルアミドなど、またはこれらの任意の混合物等が例示されるが、これらに限定されるものではない。

【0008】

2以上の重合性二重結合を有する重合性単量体、特にラジカル重合性単量体（架橋剤）を添加せずとも、本発明の目的とする中空微粒子組成物を得ることは可能であるが、必要に応じて、架橋剤を添加することも可能である。例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、などの芳香族ジビニル化合物、メタクリル酸アリル、トリアクリルホルマール、トリアリルイソシアネート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1,9-ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、1,10-デカンジオールジ（メタ）アクリレート、PEG#200ジ（メタ）アクリレート、PEG#400ジ（メタ）アクリレート、PEG#600ジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、1,6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、1,9-ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、グリセリンジメタクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ネオペンチルグリコールアクリル酸安息香酸エステル、トリメチロールプロパンアクリル酸安息香酸エステル、2-ヒドロキシ-3-アクリロイロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラアクリレート、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオールジアクリレートなど、およびそれらの混合物等があげられるが、これらに限定されるものではない。2以上の不飽和結合を有する単量体を用いることにより、得られた中空微粒子の凝集粒子が少なく、内包された揮発性発泡剤の損失がなく熱膨張を効果的に達成することができる。

【0009】

熱膨張性微小球の壁材は上記成分に適宜重合開始剤を配合することにより、調整される。重合開始剤としては過氧化物やアゾ化合物等、公知の重合開始剤を用いることができる。例えば、アゾビスイソプロチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、ラウリルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシド、2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）等があげられるが、これらに限定されるものではない。好適には、使用する重合性モノマーに可溶な油溶性の重合開始剤が使用される。

【0010】

具体的には、松本油脂製薬株式会社製の熱膨張性微小球マツモトマイクロスフェアFシリーズとして上市されている一連の製品群から調達することができる。

【0011】

本発明に用いられる熱膨張性微小球よりも粒子径の小さな微粒子充填材は、熱膨張性微小球に対して混合率0.1～95重量%が好ましく、材料中への分散性向上、流動性改善など使用目的に応じて、有機系充填材、あるいは無機系充填材の中から適宜選定すればよい。

。

【0012】

有機系充填材として、例えばステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸リチウムなどの金属セッケン類、ポリテトラフルオロエチレンビーズ、ポリメチルメタクリレートビーズなどの樹脂粉体類、ポリアミド繊維などがあるがこれに限定されるものではない。

【0013】

無機系充填材として、例えばシリカ、アルミナ、マイカ、タルク、雲母、炭酸カルシウム、水酸化カルシウム、リン酸カルシウム、水酸化マグネシウム、リン酸マグネシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、セラミックビーズ、ガラスビーズ、水晶ビーズ、カーボンブラック、二硫化モリブデンなどがあるが、これに限定されるものではない。これらの有機系あるいは無機系充填材は、混合して用いてもよい。

【0014】

熱膨張性微小球と充填材との混合には、一般的な揺動または攪拌を行える粉体混合機を用いることができる。具体的には、リボン型混合機、垂直スクリュウ型混合機等の揺動攪拌または攪拌を行なえる粉体混合機を用いれば良い。近年、攪拌装置を組み合わせたことにより効率の良い多機能な粉体混合機；スーパーミキサー（株式会社カワタ製）やハイスピードミキサー（株式会社深江製）、ニューグラムマシン（株式会社セイシン企業製）なども紹介されており、これらを用いても良い。または容器と攪拌バネといった極めて簡単な機構でも良い。

【0015】

本発明の中空微粒子組成物は、熱膨張性微小球から加熱膨張工程を経て中空微粒子組成物を製造するにあたり膨張前後において粒度分布の変動係数 C_v (%) の変化が通常 ± 10 % 以内、好ましくは ± 5 % 以内である。特に好ましくは、膨張前後において粒度分布の変動係数 C_v (%) の変化が ± 3 % 以内である。本発明で言う変動係数 C_v (%) は以下の式で示される値である。

【0016】

$$C_v = (s / \langle x \rangle) \times 100 (\%) \quad (1)$$

$$s = \{ \sum_{i=1}^n (x_i - \langle x \rangle)^2 / (n - 1) \}^{1/2} \quad (2)$$

$\langle X \rangle$: 平均値

s : 標準偏差

【0017】

本発明の中空微粒子組成物の膨張前熱膨張性微小球からの体積膨張倍率は 8 倍以上のものが好ましい。特に好ましくは 15 倍以上である。本発明で言う体積膨張倍率 A (倍) は以下の式で示される値である。

【0018】

$$A = (R_2 / R_1)^3 \text{ (倍)}$$

R_1 : 膨張前熱膨張性微小球の平均粒子径

R_2 : 中空微粒子組成物の平均粒子径

【0019】

本発明の中空微粒子組成物には凝集粒子の含有量が通常 5 重量% 以下であり、好ましくは 1 重量% 以下である。特に好ましくは 0.5 重量% 以下である。凝集粒子の存在確認には電子顕微鏡による観察、定量にはスクリーニングした後のスクリーニング残留量から測定した。

【0020】

本発明の中空微粒子組成物には未膨張粒子の含有量が通常 5 重量% 以下であり、好ましくは 1 重量% 以下である。特に好ましくは 0.5 重量% 以下である。中空微粒子組成物に含まれる未膨張粒子の含有率の定量は、イソプロピルアルコール（比重：0.78）を用いた比重差分離後の沈降分量を定量することにより行った。

【0021】

真比重の測定についてはイソプロピルアルコールを置換液とした液体置換法により求めた。

【0022】

本発明を達成するための好ましい製造装置として、熱風流中に加熱防止装置を有する原料分散ノズルが設置された構造の発泡部分を有する製造装置について、図 1 の発泡部分断面図に基づいて説明する。すなわち、図示の製造装置は、熱風ノズル (1) 内部に冷媒 (2) 循環機能のある過熱防止筒 (3) を有する分散ノズル (4)、及び衝突板 (5) を配置して成る。

衝突板 (5) の形状は、中空微粒子組成物の原料として用いる粉体を均一に分散することができる形状を適宜選択することができる。その例を下に記載するが、これに限定されるものではない。

【0023】

製造方法としては、未膨張熱膨張性微小球、あるいは各種充填材とともに均一混合された熱膨張性微小球は定量供給機により排出され、分散ノズル（４）内部を矢印（６）の方向に分散用不活性ガスとともに導入される。その後、衝突板（５）と分散性向上用不活性圧縮ガス（７）により熱風（８）中に均一に分散し、外殻樹脂の軟化温度以上に加熱され膨張された中空微粒子組成物が得られる。得られた中空微粒子組成物を回収するには、サイクロンやバッグフィルターのような一般的な固気分離装置を用いることができる。

【0024】

このような方法は多量の中空微粒子組成物を連続的に製造する上で、エネルギー効率、温度調節、製品真比重の制御、製品の品質（特に粒子系分布）の均一性と云った点で特に好ましい。

【0025】

本発明における製造法により得られた中空微粒子組成物を、特開2001-151895号記載の方法により湿化することにより基材への混合時の発塵を防止し、混合分散性の向上された湿化中空微粒子を製造することも可能である。

【0026】

本発明中空微粒子組成物は、軽量フィラーとしてプラスチックやエラストマーに配合して軽量プラスチックや軽量エラストマーを得、あるいは塗料やインクに配合して塗装性や塗膜外観、印刷特性を調節するために用いることができる。あるいは、シーリング剤、パテ、接着剤等に配合して、充填性、弾性、耐衝撃性等を調節してもよい。そして、基布表面に接着してクッション剤、模造皮等に利用することもできる。または、圧力保持容器内の充填気体の代替充填材としても利用することが可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0027】

以下、実施例をあげて本発明を説明する。

【実施例1】

【0028】

熱膨張性微小球マツモトマイクロフェアF-50（松本油脂製薬株式会社製、外殻樹脂アクリロニトリル-メチルメタクリレート：平均粒子径 $20\mu\text{m}$ 、変動係数35%）を用いて、図1に示す構造の発泡部分を有する装置で、処理することにより中空微粒子組成物を得た。そのとき熱風（８）の温度が 130°C になるよう設定した。平均粒子径測定にはレーザー回折式粒度分布測定装置（SYMPATEC社製 HEROS&RODOS）を用いた。凝集物量の定量には、目開き $150\mu\text{m}$ のスクリーンを使用した。得られた中空微粒子の平均粒子径 $83\mu\text{m}$ 、変動係数36%で未膨張の熱膨張性微小球の変動係数と同程度であった。真比重は 0.031g/cc 、体積膨張倍率は71.5倍であり、凝集物、未発泡粒子は確認されなかった。

【0029】

比較例1

熱膨張性微小球マツモトマイクロフェアF-50を実施例1の装置の変わりにスチールベルトに約2mmの厚さに塗布した。このスチールベルトを 130°C の加熱ゾーン（3m）と 10°C の冷却ゾーン（2m）に1m/分の速度で動かし、膨張させ中空微粒子を作成した。凝集物量の定量には、目開き $150\mu\text{m}$ のスクリーンを使用した。得られた中空微粒子は、平均粒子径 $86\mu\text{m}$ であったが、変動係数49%であり、未膨張熱膨張性微小球の粒子系分布の変動係数より悪化した。真比重は 0.038g/cc 、体積膨張倍率は79.5倍であり、凝集物量は0.8重量%であったが、未発泡粒子量が11重量%であった。

【実施例2】

【0030】

実施例1の熱膨張性微小球マツモトマイクロフェアF-50に代えてマツモトマイクロフェアF-100（松本油脂製薬株式会社製、外殻樹脂アクリロニトリル系共重合体、平均粒径 $25\mu\text{m}$ 、変動係数37%）を用いた以外は同様の方法で行った。熱風（８）の

温度が180℃になるよう設定した。凝集物量の定量には、目開き200 μ mのスクリーンを使用した。得られた中空微粒子の平均粒子径97 μ m、変動係数36%で未膨張の熱膨張性微小球の変動係数と同程度であった。真比重は0.028g/cc、体積膨張倍率は58.4倍であり、凝集物、未発泡粒子は確認されなかった。

【0031】

比較例2

熱膨張性微小球マツモトマイクロフェアーF-100を用いて比較例1と同様の方法で、熱膨張性微小球を180℃まで加熱し膨張させ中空微粒子を作成した。凝集物量の定量には、目開き200 μ mのスクリーンを使用した。得られた中空微粒子は、平均粒子径100 μ mであったが、変動係数45%であり、未膨張熱膨張性微小球の粒子系分布の変動係数より悪化した。真比重は0.030g/cc、体積膨張倍率は64.0倍であり、凝集物量は0.3重量%であったが、未発泡粒子量が15重量%であった。

【実施例3】

【0032】

実施例1の熱膨張性微小球マツモトマイクロフェアーF-50に代えて熱膨張性微小球試作品1（外殻樹脂アクリロニトリル系共重合体、平均粒径35 μ m、変動係数20%）を用いた以外は同様の方法で行った。熱風（8）の温度が240℃になるよう設定した。凝集物量の定量には、目開き200 μ mのスクリーンを使用した。得られた中空微粒子の平均粒子径130 μ m、変動係数20%で未膨張熱膨張性微小球の粒度分布の変動係数と同程度であった。真比重は0.021g/cc、体積膨張倍率は51.1倍であり、凝集物、未発泡粒子は確認されなかった。

【0033】

比較例3

熱膨張性微小球試作品1を用いて比較例1と同様の方法で、熱膨張性微小球を240℃まで加熱し膨張させ中空微粒子を作成した。凝集物量の定量には、目開き200 μ mのスクリーンを使用した。得られた中空微粒子は、平均粒子径100 μ mであったが、変動係数31%であり、未膨張熱膨張性微小球の粒度分布の変動係数より悪化した。真比重は0.030g/cc、体積膨張倍率は66.6倍であり、凝集物量は5.6重量%であったが、未発泡粒子量が12重量%であった。

【実施例4】

【0034】

熱膨張性微小球試作品1（外殻樹脂アクリロニトリル系共重合体、平均粒径35 μ m、変動係数20%）と超微粉タルク（SG-1000、平均粒径2.0 μ m、日本タルク株式会社製）を重量比で6:4の割合で混合し、スーパーミキサー（株式会社カワタ製）を用いて均一に混合した。この均一混合物を原料として用い、実施例3と同様な方法で中空微粒子組成物を作成した。熱風（8）の温度が240℃になるよう設定した。凝集物量の定量には、目開き200 μ mのスクリーンを使用した。得られた中空微粒子の平均粒子径124 μ m、変動係数21%で未膨張熱膨張性微小球の粒度分布の変動係数と同程度であった。真比重は0.026g/cc、体積膨張倍率は44.4倍であり、凝集物、未発泡粒子は確認されなかった。

【発明の効果】

【0035】

本発明は中空微粒子組成物の原料である熱膨張性微小球の粒度分布の変動係数を反映し、凝集中空微粒子、未発泡粒子を実質上殆んど含まない、製品の品質の安定した中空微粒子組成物を提供する。

【図面の簡単な説明】

【0036】

【図1】本発明に用いる製造装置の発泡部分の概要図である。

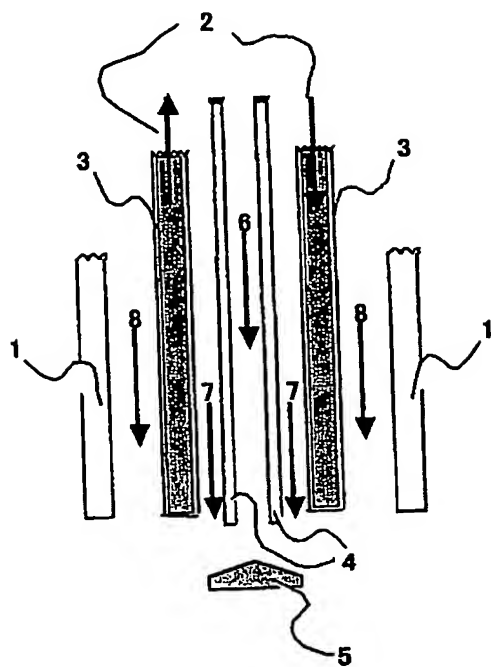
【符号の説明】

(1) 熱風ノズル

- (2) 冷媒の流れ方向
- (3) 加熱防止筒
- (4) 分散ノズル
- (5) 衝突板
- (6) 熱膨張性微小球、あるいは熱膨張性微小球と充填材との均一混合物の均一分散流
- (7) 分散性向上圧縮不活性ガスの流れ
- (8) 熱風の流れ

【書類名】図面

【図 1】



【書類名】要約書**【要約】**

【課題】 本発明は、膨張前後において粒度分布の変動係数の変化が少なく凝集粒子、未膨張熱膨張性微小球の含有量の極めて低い中空微粒子組成物、及び表面に微粒子充填材が均一に付着した中空微粒子組成物とその製法を提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明の中空微粒子組成物は、熱可塑性樹脂を外殻とし、その内部に該熱可塑性樹脂の軟化点以下の沸点を有する揮発性液体を発泡剤として内包し、平均粒子径が $1 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲にある熱膨張性微小球あるいは熱膨張性微小球と微粒子充填材との均一混合物を、膨張開始温度以上の温度で加熱することにより膨張させた中空微粒子組成物であって、膨張前後において粒度分布の変動係数の変化が $\pm 10\%$ 以内であり、凝集粒子が5重量%以下でかつ未膨張熱膨張性微小球が5重量%以下の含有量であることを特徴とする。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 3 - 4 2 8 3 3 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 8 8 9 5 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 1 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府八尾市渋川町 2 丁目 1 番 3 号

氏 名

松本油脂製薬株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/016940

International filing date: 15 November 2004 (15.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-428337
Filing date: 19 November 2003 (19.11.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 20 January 2005 (20.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse